

## Verwendung strahlenhärthbarer Harze auf Basis von Keton- und/oder Harnstoff-Aldehydharzen

Die Erfindung betrifft die Verwendung strahlenhärthbarer Harze auf Basis von Keton- und  
5 Harnstoff-Aldehydharzen.

Strahlenhärthbare Beschichtungsstoffe haben innerhalb der letzten Jahre zunehmend an Bedeutung gewonnen, da u. a. der Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) dieser Systeme gering ist.

10

Die filmbildenden Komponenten sind im Beschichtungsstoff relativ niedermolekular und deshalb niedrigviskos, so dass auf hohe Anteile organischer Lösemittel verzichtet werden kann. Dauerhafte Beschichtungen werden erhalten, indem nach Applikation des Beschichtungsstoffes ein hochmolekulares, polymeres Netzwerk durch z. B.  
15 Elektronenstrahlen oder UV-Licht initiierte Vernetzungsreaktionen gebildet wird.

Hartharze wie z.B. Keton-Aldehydharze werden in Beschichtungsstoffen z. B. als Additivharze eingesetzt, um bestimmte Eigenschaften wie Antrocknungsgeschwindigkeit, Glanz, Härte oder Kratzfestigkeit zu verbessern. Wegen ihres relativ geringen  
20 Molekulargewichtes besitzen übliche Keton-Aldehydharze eine geringe Schmelz- und Lösungsviskosität und dienen daher in Beschichtungsstoffen u.a. als filmbildende Funktionsfüllstoffe.

Üblicherweise verfügen Keton-Aldehydharze über Hydroxygruppen und können daher nur  
25 mit z. B. Polyisocyanaten oder Aminharzen vernetzt werden. Diese Vernetzungsreaktionen werden üblicherweise thermisch eingeleitet bzw. beschleunigt.

Für strahlungsinitiierte Vernetzungsreaktionen nach kationischen und/oder radikalischen Reaktionsmechanismen sind die Keton-Aldehydharze nicht geeignet.

30

Daher werden die Keton-Aldehydharze üblicherweise in strahlenhärthbaren Beschichtungs-

stoff-Systemen z. B. als filmbildende, passive, d. h. nicht vernetzende Zusatzkomponente eingesetzt. Derartige Beschichtungen besitzen oft wegen der unvernetzten Harz-Anteile eine geringere Widerstandsfähigkeit gegenüber z. B. Benzin, Chemikalien oder Lösemitteln.

5 WO 95/17476, DE 23 45 624, EP 736 074, DE 28 47 796, DD 24 0318, DE 24 38 724, JP 09143396 beschreiben die Verwendung von Keton-Aldehyd- und Ketonharzen, z. B. Cyclohexanon-Formaldehydharzen in strahlungshärtbaren Systemen. Strahleninduzierte Vernetzungsreaktionen dieser Harze sind nicht beschrieben.

10 EP 0 902 065 beschreibt die Verwendung von nicht strahlungshärtbaren Harzen aus Harnstoff(derivaten), Ketonen oder Aldehyden als Zusatzkomponente im Gemisch mit strahlungshärtbaren Harzen.

DE 24 38 712 beschreibt strahlungshärtende Druckfarben aus filmbildenden Harzen, Keton- und Keton-Formaldehydharzen sowie polymerisierbaren Komponenten wie polyfunktionellen  
15 Acrylatesterne mehrwertiger Alkohole. Dem Fachmann ist offensichtlich, dass eine strahleninduzierte Vernetzungsreaktion der modifizierten Keton-Aldehyd- und Ketonharze nur durch die Verwendung von ungesättigten Fettsäuren eintreten kann. Es ist jedoch bekannt, dass Harze mit einem hohen Ölgehalt z. B. zu unerwünschten Vergilbungen neigen und somit  
20 die Anwendung in qualitativ hochwertigen Beschichtungen beschränkt ist.

US 4,070,500 beschreibt die Verwendung nicht-strahlungshärtbarer Keton-Formaldehyd-Harze als filmbildende Komponente in strahlungshärtbaren Tinten.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, strahlenhärtbare vernetzbare Harze zur Verwendung in Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln zu finden, die dauerhafte und widerstandsfähige Beschichtungen, Dichtungen und Verklebungen ergeben, nach Vernetzung unlöslich sind sowie eine hohe  
30 Härte und Abriebfestigkeit und einen hohen Glanz sowie eine hohe Verseifungsstabilität besitzen.

Überraschender Weise konnte diese Aufgabe gelöst werden, in dem Keton-Aldehydharze

und/oder Harnstoff-Aldehydharze mit ethylenisch ungesättigten Gruppierungen als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln verwendet wurden.

Es hat sich gezeigt, dass die Verwendung der erfindungsgemäßen, strahlenhärtbaren Harze auf Basis von Keton-Aldehydharzen und/oder Harnstoff-Aldehydharzen als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln eine Absenkung der Viskosität bewirkt, so dass auf niedermolekulare Bestandteile – insbesondere flüchtige, organische Lösemittel, die gegebenenfalls auch über reaktive Gruppen verfügen können (sog. Reaktivverdünner) – weitestgehend verzichtet werden kann, was aus umweltrelevanten und toxikologischen Gründen wünschenswert ist.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen, strahlenhärtbarer Harze auf Basis von Keton-Aldehydharzen und/oder Harnstoff-Aldehydharzen als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln bewirkt einen höheren Glanz und eine höhere Härte sowie Abriebfestigkeit, eine verbesserte Chemikalien- und Lösemittelbeständigkeit bei sehr hoher Verseifungsstabilität.

Außerdem wird die Haftung auf Substraten wie z. B. Metallen, Kunststoffen, Holz, Papier, Textilien und Glas sowie mineralischen Untergründen verbessert, wodurch der Schutz dieser Substrate erhöht wird, z. B. durch Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit. Auch wird die Zwischenschichthaftung erhöht, so dass die Haftung weiterer applizierter Schichten verbessert wird.

Die Pigmentbenetzung wird ebenso wie die Stabilisierung der Pigmente verbessert. Es ist möglich, gleiche Farborte und Farbstärken mit einer geringeren Menge Pigment zu erreichen,

werden die erfindungsgemäßen Produkte verwendet. Dies ist nicht zuletzt aus wirtschaftlichen Gründen besonders interessant, da sowohl hochpreisige Pigmente als auch additive Benetzungs- und Stabilisierungsmittel mindestens reduziert werden können.

5 Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung strahlenhärtbarer Harze, im Wesentlichen enthaltend

A) mindestens ein Keton-Aldehydharz,  
und/oder

10 B) mindestens ein Harnstoff-Aldehydharz,  
und

C) mindestens eine Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung mit gleichzeitig mindestens einer gegenüber A) und/oder B) reaktive Gruppierung aufweist,

als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden  
15 Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln.

20 Gegenstand ist auch die Verwendung strahlenhärtbarer Harze, erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von

A) mindestens einem Keton-Aldehydharz,  
und/oder

25 B) mindestens einem Harnstoff-Aldehydharz,  
mit

C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive Gruppierung aufweist,

als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden  
30 Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung der strahlenhärtbaren Harze als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Spachtelmassen, Primern, Füllern, Basis-, Deck- und Klarlacken, insbesondere auf Metallen, Kunststoffen, Holz, Papier, Textilien und Glas sowie mineralischen Untergründen.

5

Neben den strahlenhärtbaren Harzen können weitere Oligomere und/oder Polymere, ausgewählt aus der Gruppe der Polyurethane, Polyester, Polyacrylate, Polyolefine, Naturharze, Epoxidharze, Silikonöle und -harze, Aminharze, fluorhaltigen Polymere und ihre Derivate allein oder in Kombination enthalten sein. In Abhängigkeit der gewünschten

10 Eigenschaften und der Art der Anwendung kann die Menge der weiteren Oligomere und/oder Polymere zwischen 98 und 5 % betragen.

15

Außerdem können die strahlenhärtbaren Harze auch Hilfs- und Zusatzstoffe, ausgewählt aus Inhibitoren, organischen Lösemitteln, die ggf. ungesättigte Gruppierungen enthalten, granzflächenaktiven Substanzen, Sauerstoff- und/oder Radikalfängern, Katalysatoren, Lichtschutzmitteln, Farbaufhellern, Photoinitiatoren, Photosensibilisatoren, Thixotropiermitteln, Hautverhinderungsmitteln, Entschäumern, Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen und Mattierungsmitteln, enthalten. Die Menge variiert stark von Einsatzgebiet und Art des Hilfs- und Zusatzstoffes.

20

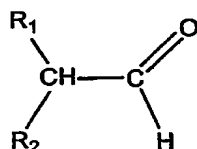
Im Folgenden werden die erfindungsgemäßen, strahlenhärtbaren Harze auf Basis von Keton-Aldehydharzen und/oder Harnstoff-Aldehydharzen näher beschrieben.

Als Ketone zur Herstellung der Keton-Aldehydharze (Komponente A) eignen sich alle

25 Ketone, insbesondere Aceton, Acetophenon, Methyl ethylketon, tert.-Butylmethylketon, Heptanon-2, Pentanon-3, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclododecanon, Mischungen aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylcyclopentanon, Cycloheptanon und Cyclooctanon, Cyclohexanon und alle alkylsubstituierten Cyclohexanone mit einem oder mehreren Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenwasserstoffatome aufweisen, einzeln oder in

30 Mischung. Als Beispiele alkylsubstituierter Cyclohexanone können 4-tert.-Amylcyclohexanon, 2-sek.-Butylcyclohexanon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon genannt





(ii)

5

in der  $R_1$  und  $R_2$  für Kohlenwasserstoffreste (z. B. Alkyl-, Aryl- und / oder Alkylarylreste) mit jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatomen stehen und/oder Formaldehyd verwendet.

- 10 Geeignete Harnstoffe der allgemeinen Formel (i) mit  $n = 0$  sind z. B. Harnstoff und Thioharnstoff, mit  $n = 1$  Methylen-diharnstoff, Ethylen-diharnstoff, Tetramethylen-diharnstoff und/oder Hexamethylen-diharnstoff sowie deren Gemische. Bevorzugt ist Harnstoff.

15 Geeignete Aldehyde der allgemeinen Formel (ii) sind beispielsweise Isobutyraldehyd, 2-Methylpentanal, 2-Ethylhexanal und 2-Phenylpropanal sowie deren Gemische. Bevorzugt ist Isobutyraldehyd.

Formaldehyd kann in wässriger Form, die zum Teil oder ganz auch Alkohole wie z. B. Methanol oder Ethanol enthalten kann, als Paraformaldehyd und/oder Trioxan verwendet  
20 werden.

Im Allgemeinen sind alle Monomere, die in der Literatur zur Herstellung von Aldehyd-Harnstoffharzen beschrieben sind, geeignet.

- 25 Typische Zusammensetzungen sind z. B. in DE 27 57 220, DE-OS 27 57 176 sowie EP 0 271 776 beschrieben.

Die der Erfindung zugrundeliegenden strahlenhärtbaren Harze werden durch polymeranaloge Umsetzung der Keton-Aldehydharze und/oder der Harnstoff-Aldehydharze in der Schmelze  
30 oder in Lösung eines geeigneten Lösemittels mit der Komponente C) erhalten. Geeignet als Komponente C) sind Maleinsäureanhydrid, (Meth)acrylsäurederivaten wie z. B. (Meth)acryloylchlorid, Glycidyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure und/oder deren

niedermolekularen Alkylestern und/oder Anhydriden allein oder in Mischung. Darüber hinaus lassen sich strahlenhärtbare Harze erhalten durch Umsetzung der Keton-Aldehydharze und Harnstoff-Aldehydharze mit Isocyanaten, die über eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung verfügen, wie z. B. (Meth)acryloylisocyanat,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat, 5 (Meth)acrylalkylisocyanat mit Alkylspacern, die über ein bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, wie z. B. Methacrylethylisocyanat, Methacrylbutylisocyanat. Außerdem haben sich Umsetzungsprodukte aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, deren Alkylspacer über ein bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, und Diisocyanaten wie z. B. 10 Cyclohexandiisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Ethylcyclohexandiisocyanat, Propylcyclohexandiisocyanat, Methyl-diethylcyclohexandiisocyanat, Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanat, Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan (MPDI), Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, 15 Nonandiisocyanat, wie 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan oder 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI), Nonantriisocyanat, wie 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN), Dekandi- und triisocyanat, Undekandi- und -triisocyanat, Dodekandi- und -triisocyanate, Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis(isocyanatomethyl-cyclohexyl)methan ( $H_{12}$ MDI), Isocyanatomethylmethylcyclohexyl-isocyanat, 2,5(2,6)-Bis(isocyanato- 20 methyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)-cyclohexan (1,3- $H_6$ -XDI) oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,4- $H_6$ -XDI) allein oder in Mischung als vorteilhaft erwiesen. Als Beispiele seien die Umsetzungsprodukte im molaren Verhältnis von 1:1 von Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat mit Isophorondiisocyanat und/oder  $H_{12}$ MDI und/oder HDI genannt.

25

Eine andere bevorzugte Klasse von Polyisocyanaten sind die durch Trimerisierung, Allophanatisierung, Biuretisierung und/oder Urethanisierung der einfachen Diisocyanate hergestellten Verbindungen mit mehr als zwei Isocyanatgruppen pro Molekül, beispielsweise die Umsetzungsprodukte dieser einfachen Diisocyanate, wie beispielsweise IPDI, HDI 30 und/oder HMDI mit mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit) bzw. mehrwertigen Polyaminen oder die Triisocyanurate, die durch Trimerisierung der einfachen Diisocyanate, wie beispielsweise IPDI, HDI und HMDI,



erhältlich sind.

Gegebenenfalls kann ein geeigneter Katalysator zur Herstellung der erfindungsgemäßen Harze eingesetzt werden. Geeignet sind alle in der Literatur bekannten Verbindungen, die  
5 eine OH-NCO-Reaktion beschleunigen, wie z. B. Diazabicyclooctan (DABCO) oder Dibutylzinndilaurat (DBTL).

Je nach Verhältnis der Edukte zueinander werden Harze erhalten, die gering bis hoch funktionell sind. Durch die Wahl der Edukte ist auch die Einstellung der späteren Härte des  
10 vernetzten Films möglich. Wird z. B. ein Hartharz wie das Cyclohexanon-Formaldehydharz mit  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat umgesetzt, werden Produkte höherer Härte erhalten als durch die Verwendung von (Meth)acrylethylisocyanat und/oder Hydroxyethylacrylat-Isophorondiisocyanat-Addukten; die Flexibilität ist allerdings dann geringer. Auch hat sich gezeigt, dass die Reaktivität von sterisch wenig gehinderten  
15 ethylenisch ungesättigten Verbindungen – wie z. B. von Hydroxyethylacrylat – höher ist als bei solchen, die sterisch gehindert sind wie z. B.  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat.

Grundsätzlich ist der Einbau ethylenisch ungesättigter Gruppierungen auch schon bei der Herstellung der Keton-Aldehyd-/Harnstoff-Aldehyd-Harze denkbar. Über die anteilige  
20 Verwendung geeigneter Monomere, wie z. B. polymerisierbare Ketone mit olefinischen Doppelbindungen, lassen sich beliebige Funktionalisierungsgrade einstellen. Der Nachteil dieser Vorgehensweise liegt in der eingeschränkten Verfügbarkeit geeigneter Monomerbausteine.

25 Es ist auch möglich, einen Teil der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) durch weitere hydroxyfunktionalisierte Polymere wie z. B. hydroxyfunktionelle Polyether, Polyester und/oder Polyacrylate zu ersetzen. Dabei können Mischungen dieser Polymere mit den Keton-Aldehydharzen und/oder Harnstoff-Aldehydharzen polymeranalog mit Komponente C) umgesetzt werden. Es hat sich gezeigt,  
30 dass zunächst auch Addukte der Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharzen mit z. B. hydroxyfunktionellen Polyethern, Polyestern und/oder Polyacrylaten unter Verwendung von den oben genannten Di- und/oder Triisocyanaten hergestellt werden können, die erst dann

mit Komponente C) polymeranalog umgesetzt werden. Im Gegensatz zu den „reinen“ Keton-Aldehydharzen und/oder Harnstoff-Aldehydharzen können hierdurch Eigenschaften, wie z. B. Flexibilität, Härte noch besser eingestellt werden. Die weiteren hydroxyfunktionellen Polymere besitzen in der Regel Molekulargewichte  $M_n$  zwischen 200 und 10 000 g/mol, bevorzugt zwischen 300 und 5 000 g/mol.

Die Herstellung der erfindungszugrundeliegenden Harze erfolgt in der Schmelze oder in Lösung eines geeigneten, organischen Lösemittels der Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze. Das organische Lösemittel kann dabei ggf. ebenfalls über ungesättigte Gruppierungen verfügen und wirkt dann direkt als Reaktivverdünner in der späteren Anwendung.

Hierzu wird in einer bevorzugten Ausführungsform I zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) die Verbindung C) ggf. in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, zugegeben.

Je nach Reaktivität der Komponente C) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Bei Verwendung von Isocyanaten als Komponente C) haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140°C bewährt.

Das ggf. enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfindungsgemäßen Produktes erhalten wird.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze – bezogen auf  $M_n$  – mit 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung (Komponente C) zur Reaktion zu bringen.

In einer bevorzugten Ausführungsform II wird zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) und dem hydroxyfunktionellen Polymer, wie z. B. Polyether, Polyester und/oder Polyacrylat die Verbindung C) ggf. in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators zugegeben.

Je nach Reaktivität der Komponente C) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Bei Verwendung von Isocyanaten als Komponente C) haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C bewährt.

- 5 Das ggf. enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfindungsgemäßen Produktes erhalten wird. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze und/oder zusätzlicher Polymere – bezogen auf  $M_n$  – mit 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung (Komponente C) zur Reaktion zu bringen.

- In einer bevorzugten Ausführungsform III wird zu der Lösung oder Schmelze der Keton-Aldehydharze A) und/oder Harnstoff-Aldehydharze B) und dem hydroxyfunktionellen Polymer, wie z. B. Polyether, Polyester  
15 und/oder Polyacrylat ein di- und/oder trifunktionelles Isocyanat gegeben und ein hydroxyfunktionelles Präaddukt hergestellt. Erst dann wird die Verbindung C) ggf. in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators zugegeben.

- Je nach Reaktivität der Komponente C) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Bei  
20 Verwendung von Isocyanaten als Komponente C) haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C bewährt.

- Das ggf. enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfindungsgemäßen Produktes erhalten wird.  
25 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Keton-Aldehydharze und/oder Harnstoff-Aldehydharze und/oder zusätzlicher Polymere – bezogen auf  $M_n$  – mit 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung (Komponente C) zur Reaktion zu bringen.

- 30 In Gegenwart geeigneter Photoinitiatoren, ggf. in Anwesenheit geeigneter Photosensibilisatoren lassen sich diese Harze durch Bestrahlung in polymere, unlösliche Netzwerke überführen, die, je nach Gehalt ethylenisch ungesättigter Gruppen, Elastomere bis

Duroplaste ergeben.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern aber nicht ihren Anwendungsbereich beschränken:

5

### Beispiele

#### Herstellung eines strahlungsvernetzenden Harzes (UV 22):

Die Synthese erfolgt, indem 1 mol eines wasserfreien Cyclohexanon-Formaldehydharzes (Wassergehalt < 0,2 Gew.-%, OHZ = 105 mg KOH/g (Acetanhydridmethode),  $M_n \sim$   
 10 650 g/mol, gegen Polystyrol) mit 1,2 mol eines Umsetzungsproduktes aus IPDI und Hydroxyethylacrylat im Verhältnis 1 : 1 in Anwesenheit von 0,2 % (auf Harz) 2,6-Bis(tert-butyl)-4-methylphenol (Ralox BHT, Degussa AG) und 0,1 % (auf Harz) Dibutylzinndilaurat 65%ig in Methoxypropylacetat in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermofühler in Stickstoffatmosphäre solange bei 80 °C zur Reaktion gebracht werden, bis  
 15 eine NCO-Zahl unter 0,1 erreicht wird. Die erhaltende helle, klare Lösung besitzt eine dynamische Viskosität von 11,5 Pa·s.

#### Anwendungsbeispiele

Als Basisharz (UV 20) diente ein Addukt aus Trimethylolpropan, IPDI, Terathane 650 sowie  
 20 Hydroxyethylacrylat, 70%ig gelöst in MOP-Acetat, Viskosität 23 °C = 19,2 Pas.

#### Viskositäten der unterschiedlichen Systeme 50%ig in MOP-Acetat ohne Photoinitiator

Nummer BXXVII / xxx / 03	Mischungsverhältnis Feststoff	dyn. Viskosität 23°C
<b>Mischungen</b>		
481	A-UV 20	775 mPas
500	A-UV 20 : A-UV 22 = 95 : 5	715 mPas
501	A-UV 20 : A-UV 22 = 90 : 10	710 mPas
502	A-UV 20 : A-UV 22 = 80 : 20	590 mPas

25

Mit zunehmendem Anteil der erfindungsgemäßen Produkte sinkt die dynamische Viskosität der Formulierungen.

### Zusammenfassung der ermittelten Lackdaten

Die Mischungen wurden mit Darocure 1173 versehen (Menge s. Tab.) und mit einem Rakel auf Metallbleche aufgezogen. Die Systeme sind lösemittelhaltig; deshalb wurde im Umluftofen 30 min bei 80 °C vorgetrocknet. Dann wurden die Filme mittels UV-Licht (Quecksilber-Mitteldruck-Lampe, 70 W / optischer Filter 350 nm) ausgehärtet (3x6 s).

Lack-Nr.	Harz Misch.	1173	nfA.	Lackdaten					
BXXVII/xxx/03	a.H.	[% a.H.]	[%]	SD μ	GS/ Tesa	HB	ET	HK	Verlauf
481	A-UV 20	1,50	50,4	31-39	2B / 5B	n.m.	n.m.	38	minimal unruhig klebrig
500	A-UV 20 95 A-UV 22 5	1,50	50,4	31-34	0-1B/ 5B	63	n.m.	39	ok
501	A-UV 20 90 A-UV 22 10	1,50	50,4	27-32	0-1B/ 5B	67	n.m.	43	minimal unruhig
502	A-UV 20 80 A-UV 22 20	1,50	50,4	26-31	0B/ 3B	73	>10,5	45	minimal unruhig

1173 : Darocur 1173

10

Durch chemische Vernetzung der erfindungsgemäßen Produkte werden die Härte und die Haftung erhöht. Außerdem werden die Filme weniger klebrig und die Werte der Erichsentiefung werden verbessert.

15

#### Abkürzungen

DBTL: Dibutylzinndilaurat

ET: Erichsentiefung

HB: Buchholzhärte

HK: Pendelhärte nach König

20

IPDI: Isophorondiisocyanat

MOP-Acetat : Methoxypropylacetat

nfA.: nicht flüchtige Bestandteile

SD : Schichtstärke

**Patentansprüche:**

1. Verwendung strahlenhärtbarer Harze, im wesentlichen enthaltend
  - A) mindestens ein Keton-Aldehydharz,  
5 und/oder
  - B) mindestens ein Harnstoff-Aldehydharz,  
und
  - C) mindestens eine Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte  
10 Gruppierung mit gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und/oder B) reaktive  
Gruppierung aufweist,  
als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in  
strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten,  
Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und  
Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln.
- 15 2. Verwendung strahlenhärtbarer Harze, erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von
  - A) mindestens einem Keton-Aldehydharz,  
und/oder
  - B) mindestens einem Harnstoff-Aldehydharz,  
20 mit
  - C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte  
Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive  
Gruppierung aufweist,  
25 als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in  
strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten,  
Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Dicht- und  
Dämmstoffen und/oder Kosmetikartikeln.
- 30 3. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 1 oder 2,  
erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von
  - A) mindestens einem Keton-Aldehydharz,  
und/oder

- B) mindestens einem Harnstoff-Aldehydharz,  
mit
- C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte  
Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und B) reaktive  
5 Gruppierung aufweist, und mindestens einem weiteren hydroxylfunktionalisierten  
Polymer.
4. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 dass als weitere hydroxyfunktionelle Polymere Polyether, Polyester und/oder  
Polyacrylat enthalten sind.
5. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 3 oder 4,  
wobei Mischungen der weiteren Polymere mit den Keton-Aldehydharzen A) und/oder  
15 Harnstoff-Aldehydharzen B) polymeranalog mit Komponente C) umgesetzt werden.
6. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 3 bis 5,  
wobei zunächst Addukte aus den Keton-Aldehydharzen A) und/oder Harnstoff-  
Aldehydharzen B) mit den weiteren Polymeren unter Verwendung geeigneter Di-  
20 und/oder Triisocyanaten hergestellt werden, die erst dann mit Komponente C)  
polymeranalog umgesetzt werden.
7. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorhergehenden  
Ansprüche,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
dass C-H-acide Ketone in der Komponente A) eingesetzt werden.
8. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
30 dass in den Keton-Aldehydharzen der Komponente A), Ketone ausgewählt aus Aceton,  
Acetophenon, Methylethylketon, tert.-Butylmethylketon, Heptanon-2, Pentanon-3,  
Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclododecanon, Mischungen aus 2,2,4- und

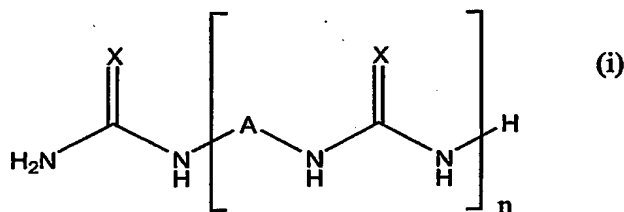
2,4,4-Trimethylcyclopentanon, Cycloheptanon, Cyclooctanon, Cyclohexanon als Ausgangsbindungen allein oder in Mischungen eingesetzt werden.

9. Verwendung strahlenhärter Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass in den Keton-Aldehydharzen der Komponente A) alkylsubstituierte Cyclohexanone mit einem oder mehreren Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenwasserstoffatome aufweisen, einzeln oder in Mischung eingesetzt werden.
10. Verwendung strahlenhärter Harze nach Anspruch 9.  
dadurch gekennzeichnet,  
dass in den Keton-Aldehydharzen der Komponente A) 4-tert.-Amylcyclohexanon, 2-sek.-Butylcyclohexanon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon eingesetzt werden.
11. Verwendung strahlenhärter Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon und Heptanon allein oder in Mischung in der Komponente A) eingesetzt werden.
12. Verwendung strahlenhärter Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Aldehyd-Komponente der Keton-Aldehydharze in Komponente A) Formaldehyd, Acetaldehyd, n-Butyraldehyd und/oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd, Dodecanal allein oder in Mischungen eingesetzt werden.
13. Verwendung strahlenhärter Harze nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Aldehyd-Komponente der Keton-Aldehydharze in Komponente A) Formaldehyd und/oder para-Formaldehyd und/oder Trioxan eingesetzt werden.

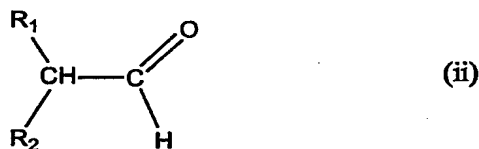


14. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass Harze aus Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon, Heptanon allein oder in Mischung und Formaldehyd (Komponente A) eingesetzt werden.

15. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B) Harnstoff-Aldehydharze, hergestellt unter Verwendung eines Harnstoffes der allgemeinen Formel (i)



in der X Sauerstoff oder Schwefel, A einen Alkylrest bedeuten und n für 0 bis 3 steht, mit 1,9 (n + 1) bis 2,2 (n + 1) mol eines Aldehyds der allgemeinen Formel (ii)



in der R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> für Kohlenwasserstoffreste mit jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatomen stehen und/oder Formaldehyd, eingesetzt werden.

16. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B) Harnstoff-Aldehydharze hergestellt unter Verwendung von Harnstoff und Thioharnstoff, Methylenharnstoff, Ethylenharnstoff, Tetramethylenharnstoff und/oder Hexamethylenharnstoff oder deren Gemische

eingesetzt werden.

17. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass als Komponente B) Harnstoff-Aldehydharze hergestellt unter Verwendung von  
Isobutyraldehyd, Formaldehyd, 2-Methylpentanal, 2-Ethylhexanal und  
2-Phenylpropanal oder deren Gemische eingesetzt werden.
18. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach einem der vorherigen Ansprüche,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
dass als Komponente B) Harnstoff-Aldehydharze hergestellt unter Verwendung von  
Harnstoff, Isobutyraldehyd und Formaldehyd  
eingesetzt werden.
- 15 19. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Komponente C) Maleinsäure eingesetzt wird.
20. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
dass als Komponente C) (Meth)acrylsäure und/oder Derivate eingesetzt werden.
21. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 20,  
dadurch gekennzeichnet,  
25 dass als Komponente C) (Meth)acryloylchlorid, Glycidyl(meth)acrylat,  
(Meth)acrylsäure und/oder deren niedermolekulare Alkylester und/oder Anhydriden  
allein oder in Mischung eingesetzt werden.
22. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
dass als Komponente C) Isocyanate, die über eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung  
verfügen, bevorzugt (Meth)acryloylisocyanat,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-3-

isopropenylbenzylisocyanat, (Meth)acrylalkylisocyanat mit Alkylspacern, die über 1 bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, bevorzugt Methacrylethylisocyanat, Methacrylbutylisocyanat, eingesetzt werden.

- 5 23. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,  
dass als Komponente C) Umsetzungsprodukte aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, deren Alkylspacer über 1 bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, mit Di- und/oder Polyisocyanaten eingesetzt werden.

10

24. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet,  
dass Diisocyanate ausgewählt aus Cyclohexandiisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Ethylcyclohexandiisocyanat, Propylcyclohexandiisocyanat,  
15 Methylendiethylcyclohexandiisocyanat, Phenylendiisocyanat, Tolylendiisocyanat, Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanat, Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat, z.B. wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan (MPDI), Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI), 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN), Dekandi- und triisocyanat, Undekandi- und -triisocyanat, Dodekandi- und -triisocyanate, Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis(isocyanatomethyl-cyclohexyl)methan (H<sub>12</sub>MDI), Isocyanatomethylmethylcyclohexylisocyanat, 2,5(2,6)-Bis(isocyanatomethyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,3-H<sub>6</sub>-XDI), 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,4-H<sub>6</sub>-XDI) allein oder in Mischungen, eingesetzt werden.

20

25

25. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet,  
30 dass Polyisocyanate, hergestellt durch Trimerisierung, Allophanatisierung, Biuretisierung und/oder Urethanisierung einfacher Diisocyanate, eingesetzt werden.

26. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,  
dass als Komponente C) die Umsetzungsprodukte im molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:1,5, bevorzugt 1:1 von Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat mit  
5 Isophorondiisocyanat und/oder H<sub>12</sub>MDI und/oder HDI eingesetzt werden.
27. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,  
dass 1 mol des Keton-Aldehydharzes und/oder Harnstoff-Aldehydharzes – bezogen auf  
10 M<sub>n</sub> – und 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung eingesetzt werden.
28. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in  
15 strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen wie Primern, Füllern, Basis-, Deck- und Klarlacken sowie in strahlungshärtenden Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten und Masterbatches, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und / oder Dicht- und Dämmstoffen.
29. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche für Metalle, Kunststoffe, Holz, Papier, Textilien und Glas sowie mineralischen  
20 Untergründen.
30. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,  
25 dass weitere Oligomere und / oder Polymere enthalten sind.
31. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet,  
30 dass weitere Oligomere und/oder Polymere ausgewählt aus der Gruppe der Polyurethane, Polyester, Polyacrylate, Polyolefine, Naturharze, Epoxidharze, Silikonöle und -harze, Aminharze, fluorhaltigen Polymere und ihre Derivate allein oder in

Kombination enthalten sind.

32. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sind.
33. Verwendung strahlenhärtbarer Harze nach Anspruch 32,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 dass Hilfs- und Zusatzstoffe, ausgewählt aus Inhibitoren, organischen Lösemitteln, die  
ggf. ungesättigte Gruppierungen enthalten, grenzflächenaktiven Substanzen, Sauerstoff-  
und/oder Radikalfängern, Katalysatoren, Lichtschutzmitteln, Farbaufhellern,  
Photoinitiatoren, Photosensibilisatoren, Thixotropiermitteln, Hautverhinderungsmitteln,  
Entschäumen, Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen und/oder Mattierungsmittel,  
enthalten sind.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/053315

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D161/02 C09J161/02 C08G6/02 C08L61/02 C09J161/24  
C09D161/24 C08L61/24 C08L61/32 C09D161/32 C09J161/32  
C09D4/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08L C09D C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP 1 508 581 A (DEGUSSA AG) 23 February 2005 (2005-02-23) paragraph '0004!; claims 1-37	1-33
X	EP 0 736 074 A (BASF LACKE + FARBEN AG; BASF COATINGS AKTIENGESELLSCHAFT) 9 October 1996 (1996-10-09) cited in the application claims 1,4; example 1	1-3, 5-11, 28-33
X	DE 24 38 724 B1 (FA. MICHAEL HUBER MUENCHEN, 8016 HEIMSTETTEN) 10 July 1975 (1975-07-10) cited in the application column 3, line 47 - line 63; claims 1,2; examples 1-7	1-3, 28-33

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 May 2005

Date of mailing of the international search report

23/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer.

Glanddier, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/053315

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1508581	A	23-02-2005	DE 10338562 A1 AU 2004205157 A1 CA 2478337 A1 EP 1508581 A1 US 2005043501 A1	17-03-2005 10-03-2005 22-02-2005 23-02-2005 24-02-2005
EP 0736074	A	09-10-1996	DE 4344125 A1 AT 162842 T BR 9408389 A DE 59405195 D1 DK 736074 T3 WO 9517476 A1 EP 0736074 A1 ES 2114730 T3 JP 9506916 T US 5739214 A	29-06-1995 15-02-1998 19-08-1997 05-03-1998 21-09-1998 29-06-1995 09-10-1996 01-06-1998 08-07-1997 14-04-1998
DE 2438724	B1	10-07-1975	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/053315

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D161/02 C09J161/02 C08G6/02 C08L61/02 C09J161/24  
C09D161/24 C08L61/24 C08L61/32 C09D161/32 C09J161/32  
C09D4/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08L C09D C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal; WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	EP 1 508 581 A (DEGUSSA AG) 23. Februar 2005 (2005-02-23) Absatz '0004!; Ansprüche 1-37	1-33
X	EP 0 736 074 A (BASF LACKE + FARBEN AG; BASF COATINGS AKTIENGESELLSCHAFT) 9. Oktober 1996 (1996-10-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,4; Beispiel 1	1-3, 5-11, 28-33
X	DE 24 38 724 B1 (FA. MICHAEL HUBER MUENCHEN, 8016 HEIMSTETTEN) 10. Juli 1975 (1975-07-10) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 47 - Zeile 63; Ansprüche 1,2; Beispiele 1-7	1-3, 28-33



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Mai 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/05/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 6818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glanddier, A



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/053315

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1508581	A	23-02-2005	DE	10338562 A1		17-03-2005
			AU	2004205157 A1		10-03-2005
			CA	2478337 A1		22-02-2005
			EP	1508581 A1		23-02-2005
			US	2005043501 A1		24-02-2005
EP 0736074	A	09-10-1996	DE	4344125 A1		29-06-1995
			AT	162842 T		15-02-1998
			BR	9408389 A		19-08-1997
			DE	59405195 D1		05-03-1998
			DK	736074 T3		21-09-1998
			WO	9517476 A1		29-06-1995
			EP	0736074 A1		09-10-1996
			ES	2114730 T3		01-06-1998
			JP	9506916 T		08-07-1997
			US	5739214 A		14-04-1998
DE 2438724	B1	10-07-1975	KEINE			